

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日                      2003年 8月 8日  
Date of Application:

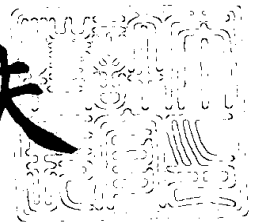
出願番号                      特願2003-289598  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [JP2003-289598]

出願人                      石油公団  
Applicant(s):                      石油資源開発株式会社

2003年 8月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号    出証特2003-3068446

【書類名】 特許願  
【整理番号】 15P194  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B01J 23/40  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県船橋市三山 1 - 5 - 2 5  
    【氏名】 若月 俊也  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市川市新田 4 - 8 - 1 9  
    【氏名】 稲葉 清  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県千葉市稲毛区天台 6 - 9 - 7  
    【氏名】 中島 秀幸  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都八王子市東中野 6 0 4  
    【氏名】 細谷 榮一  
【特許出願人】  
    【識別番号】 591062685  
    【氏名又は名称】 石油公団  
【特許出願人】  
    【識別番号】 591090736  
    【氏名又は名称】 石油資源開発株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100092392  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 小倉 亘  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100116621  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 岡田 萬里  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2002-292714  
    【出願日】 平成14年10月 4日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 011660  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0112743  
    【包括委任状番号】 0311079

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

マグネシア、アルミナ、ジルコニア、チタニア、カルシアから選ばれた少なくとも 1 種からなる多孔質成形体を触媒担体とし、

N i , C o から選ばれた少なくとも 1 種の触媒活性成分及び M g , A l , Z r , T i , C a から選ばれた少なくとも 1 種の担体構成成分が同時浸透した多孔質成形体を高温焼成することにより生成した複合酸化物が触媒担体の表層に存在しており、

活性化処理で複合酸化物から生じた粒径 3 . 5 n m 未満の粒子が 8 0 % 以上を占める触媒粒子が触媒担体の表層に高分散していることを特徴とする炭化水素リフォーミング用触媒。

**【請求項 2】**

触媒粒子が N i , C o から選ばれた 1 種又は 2 種以上の単体金属又は化合物である請求項 1 記載の炭化水素リフォーミング用触媒。

**【請求項 3】**

N i , C o から選ばれた少なくとも 1 種の触媒活性成分及び M g , A l , Z r , T i , C a から選ばれた少なくとも 1 種の担体構成成分を含む含浸用水溶液を用意し、

マグネシア、アルミナ、ジルコニア、チタニア、カルシアから選ばれた少なくとも 1 種からなる多孔質成形体を含浸用水溶液に浸漬して、触媒活性成分、担体構成成分を多孔質成形体の少なくとも表層に浸透させ、

触媒活性成分、担体構成成分が浸透した多孔質成形体を乾燥後に酸化性雰囲気中 7 0 0 ℃ 以上で焼成して複合酸化物を形成し、

次いで還元性雰囲気中 5 0 0 ℃ 以上の活性化処理で複合酸化物から極微粒状の触媒粒子を生成することを特徴とする炭化水素リフォーミング用触媒の製造方法。

**【請求項 4】**

担体構成成分／触媒活性成分のモル比が 0 . 5 ～ 5 に調整された含浸用水溶液を使用する請求項 3 記載の製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】炭化水素リフォーミング用触媒及びその製造方法

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、メタン等の炭化水素ガスから一酸化炭素、水素の混合ガスを合成するときに使用する炭化水素リフォーミング用触媒及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

【0002】

メタン、天然ガス、石油ガス、ナフサ、重油、原油等の炭化水素を触媒存在下の高温域で水、空気、二酸化炭素等の改質物質と反応させるとき、反応性に富む一酸化炭素、水素の混合ガスに改質される。合成された一酸化炭素、水素の混合ガスは、メタノール、液体燃料油等の原料として使用される。最近では、燃料電池用水素ガスを混合ガスから取り出す研究・開発も進められている。一酸化炭素、水素の混合ガスの合成反応には、ニッケル／アルミナ、ニッケル／マグネシア／アルミナ等のリフォーミング用触媒が使用されている。

【0003】

リフォーミング用触媒を用いた炭化水素／水蒸気の反応系では、反応副産物である炭素質粒子が触媒表面に析出しやすい。析出した炭素質粒子は触媒表面の活性点を覆い、触媒活性を低下させる。炭素質粒子の多量析出は、触媒の目詰り、破損等の原因になることは勿論、反応域に送り込まれるガスを偏流させ、結果としてリフォーミング反応に寄与する触媒の割合を低下させる。過剰量の水蒸気を送り込むことにより触媒表面における炭素質粒子の析出を防止できるが、エネルギーコストの上昇、設備の大型化等が避けられない。

【0004】

過剰量の水蒸気供給を必要とせずに炭素質粒子の析出を抑制するため、触媒活性成分を高分散したリフォーミング用触媒が提案されている（特許文献1）。該リフォーミング用触媒は、Co、Ni等の触媒活性成分とMg、Caとを特定比率で含む水溶液に炭酸カリウム等の共沈剤を添加して水酸化物、炭酸塩を沈殿させ、沈殿物を乾燥・焼成して複合酸化物の顆粒とした後、顆粒を所定形状に成型・焼成することにより製造している。

【特許文献1】特開2002-126528号公報

【0005】

特許文献1で紹介されているリフォーミング用触媒は、触媒活性成分の高分散化によって炭素質粒子の析出による悪影響を抑制できるが、成形体の内部にまで触媒活性成分が均一分散している。成形体内部の触媒活性成分は、炭化水素や改質物質と接触せずリフォーミング反応に寄与しない。高価なCo、Ni等の触媒活性成分を無駄に消費することは、原料コストの負担が大きいことを意味する。しかも、水溶液の調製→沈殿→沈殿物の熟成→洗浄→焼成→顆粒化→成型→焼成と多くの工数を必要なため、製造コストも高くなる。

【0006】

原料コスト、製造コストを抑えて触媒を比較的安価に製造する方法として、所定形状に成型した担体を触媒活性成分含有水溶液に浸漬し、触媒活性成分を担体に含浸させた後で担体を乾燥・焼成することにより、触媒活性成分の酸化物を担体に担持させる含浸・焼成法がある（特許文献2）。

【特許文献2】特開平7-206726号公報　しかし、通常の含浸・焼成法では、触媒担体に含浸させた触媒活性成分が集合した島状となって担体表面に点在しやすい。触媒活性成分の島状分布は焼成後も残存し、却って焼成時の加熱拡散による凝集で大粒径化（触媒活性成分の偏在化）が助長される傾向にある。その結果、触媒活性成分の分散性が低く、炭素質粒子の多量析出が避けられない。

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、触媒活性成分、担体構

成成分を共存させた水溶液を担体に含浸させた後で高温焼成することにより、担体構成成分との複合酸化物として触媒活性成分を担体表面に高分散状態で担持させ、炭素質粒子の析出を抑制して触媒活性を長期にわたって高位に維持する炭化水素リフォーミング用触媒を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の炭化水素リフォーミング用触媒は、多孔質成形体（触媒担体）の表層に粒径 3.5 nm 未満の粒子が 80% 以上を占める触媒粒子が触媒担体の表層に高分散している。極微粒状触媒粒子が高分散した状態は、触媒活性成分、担体構成成分を含む水溶液を多孔質成形体に含浸させ、乾燥後の焼成、活性化処理を高温で実施することにより実現される。なお、本件明細書で「多孔質成形体の表層」とは、多孔質成形体の表面及び表面近傍の内部を包含する用語として使用している。

触媒担体には、マグネシア、アルミナ、ジルコニア、チタニア、カルシアから選ばれた少なくとも 1 種を成形、焼成することにより得られた多孔質成形体が使用される。触媒の担持量を多くする上で、空隙率 10～50 体積% の多孔質成形体が好ましい。

【0009】

Ni, Co から選ばれた少なくとも 1 種の触媒活性成分及び Mg, Al, Zr, Ti, Ca から選ばれた少なくとも 1 種の担体構成成分を含む含浸用水溶液に多孔質成形体を浸漬することにより、触媒活性成分、担体構成成分を多孔質成形体に浸透させる。含浸用水溶液は、担体構成成分／触媒活性成分のモル比を 0.5～5 に調整することが好ましい。

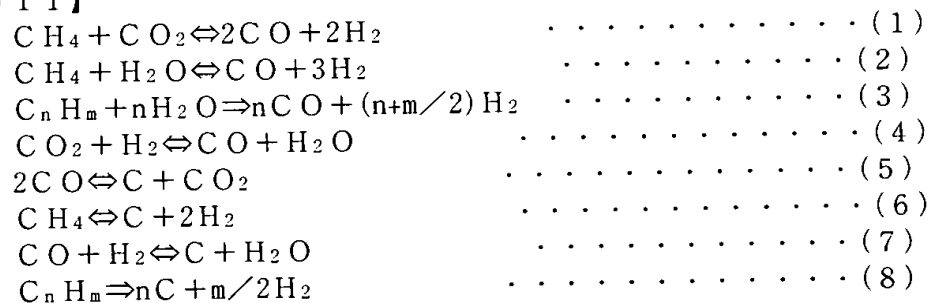
含浸処理した多孔質成形体を乾燥した後、酸化性雰囲気中 700℃ 以上で焼成し、還元性雰囲気中 500℃ 以上で活性化処理することにより、極微粒状の触媒粒子が多孔質成形体の表層に高分散する。

【発明の効果】

【0010】

一酸化炭素、水素の混合ガスは、式(1)～(4)の反応に従って炭化水素原料から合成される。他方、触媒表面に炭素質粒子が析出する反応は、式(5)～(8)で表される。何れの反応(1)～(8)も触媒表面で進行する。反応式(5)～(8)で析出した炭素質粒子は、触媒活性成分／触媒担体間に蓄積され、活性度を低下させ最終的には触媒を破壊する。活性度低下に至らないまでも、蓄積した炭素質粒子によって反応器を流れるガスに偏流が生じ、リフォーミング反応に寄与しない触媒の割合が増加しやすい。

【0011】



【0012】

担体に担持されている触媒活性成分を非常に細かな粒子にすると、炭素質粒子の蓄積がなくなる。触媒活性成分の粒径が炭素質粒子の蓄積解消に及ぼす影響は、炭素質粒子の生成・析出反応(5)～(8)に比較して逆反応の速度が相対的に大きくなることに起因すると考えられる。触媒表面にある複合酸化物が  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ,  $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$  の酸化触媒として作用することも一因と推察される。触媒活性成分の粒径が細くなるほど炭素質粒子の蓄積が解消される傾向が強く、粒径 3.5 nm 以下で炭素質粒子が実質的に蓄積しなくなる。

【0013】

本発明のリフォーミング用触媒は、以上の知見をベースに完成されたものであり、極微

粒の触媒活性成分を担体表面に高分散化状態で担持させることにより、炭素質粒子が触媒表面における炭素質粒子の蓄積が防止される。しかも、担体表面に無数の触媒活性点が分布しているので、優れた触媒活性が長期にわたって維持され、水蒸気等の改質物質供給量を減らしてもリフォーミング反応(1)～(4)が効率よく進行する。

【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0014】

炭化水素のリフォーミング用触媒では、Ni, Co等が触媒活性成分に使用され、マグネシア、アルミナ、ジルコニア、チタニア、カルシア等の多孔質成形体に担持される。触媒活性成分を担体構成成分と共に多孔質成形体に担持させるため、触媒活性成分、担体構成成分が共存した水溶液を多孔質成形体中含浸させ、乾燥後に高温焼成することにより担体構成成分との複合酸化物として微粒状の触媒活性成分を担体表面に高分散させる。次いで、活性化処理すると触媒活性作用の高いリフォーミング用触媒が得られる。

#### 【0015】

〔含浸用水溶液の調製〕

含浸用水溶液は、触媒活性成分、担体構成成分を水に添加溶解することにより調製される。触媒活性成分には、Ni, Co等が使用される。担体構成成分は、単独では触媒活性を示さない成分であり、多孔質成形体(担体)と同種又は異種の酸化物を形成するMg, Al, Zr, Ti, Ca等がある。触媒活性成分、担体構成成分共に1種の成分を単独で或いは2種以上の成分を複合して使用でき、酢酸塩、蟻酸塩等の有機酸塩或いは硝酸塩、塩化物等の無機酸塩として配合される。

#### 【0016】

触媒活性成分、担体構成成分の配合比は、(担体構成成分/触媒活性成分)のモル比が0.5～5の範囲となるように定めることが好ましい。モル比を0.5以上とすることにより、触媒活性成分の凝集が抑えられ、焼成で生じる複合酸化物における触媒活性成分の高分散化が図られる。しかし、5を超えるモル比では触媒活性成分の割合が相対的に低下し、活性点の減少をきたしやすい。また、多孔質成形体と同じ材質の担体構成成分を使用する場合、担体構成成分の配合比率が高すぎると含浸用水溶液に担体成分が溶出し、多孔質成形体の強度が低下する。

#### 【0017】

〔含浸工程〕

触媒活性成分、担体構成成分を共存させた水溶液に多孔質成形体を浸漬することにより、多孔質成形体(担体)が触媒活性成分、担体構成成分で含浸される。多孔質成形体は、触媒活性成分、担体構成成分を担持できる限り材質に特段の制約が加わらないが、通常はマグネシア、アルミナ、ジルコニア、チタニア、カルシア等の酸化物を成形・焼成することにより用意される。ただし、シリカは、合成ガス製造時に生成した一酸化炭素で還元され昇華されることから担体材料として好ましくない。また、Co, Mgの複合酸化物に助触媒としてMn, Mo, Rb, Ru, Pt, Pd, Cu, Ag, Zn, Sn, Pb, La, Ce等を加えた化合物複合体も使用できる。

#### 【0018】

多孔質成形体は、無数の細孔が表面に開口した構造のため比表面積が大きく、多量の触媒活性成分を担持できる。触媒活性成分の担持量は多孔質成形体の細孔容積(空隙率)に応じて増加するが、空隙率の増加は担体の強度低下を意味する。そのため、触媒活性成分の必要担持量、担体強度を勘案して多孔質成形体の空隙率を具体的には10～50体積%の範囲で適宜定める。多孔質成形体は、たとえば担体粉末に必要なに応じてグラファイト等の滑剤、成形体強度向上に有効なセメント、バインダ等を配合した混合物を圧縮成形や押出成形することにより製造され、圧粉体密度、発泡剤添加等によって必要空隙率に調整される。

#### 【0019】

浸漬処理は、得られるリフォーミング用触媒における触媒活性成分の担持量が0.5～15モル%となるように水溶液濃度、温度、時間等の浸漬条件が定められる。具体的には

、触媒活性成分の濃度を 0.1～10 モル/l、担体構成成分の濃度を 0.05～50 モル/l、水溶液の温度を 0～80℃、浸漬時間を 5～60 分の範囲で選定する。触媒活性成分の担持量は蛍光 X 線分析や原子吸光分析で測定できるが、0.5 モル%未満の担持量では触媒活性が低く、逆に 15 モル%を超える担持量では高分散化が阻害され炭素質粒子の抑制効果が十分でなくなる。

#### 【0020】

##### 〔乾燥工程〕

含浸処理した多孔質成形体を加熱乾燥して水分を完全に除去した後、焼成する。高温乾燥ほど水分蒸発が促進されるので、本発明を拘束するものではないが、乾燥温度を 100℃以上に設定して乾燥時間を短縮させることが好ましい。十分に乾燥させることにより、結晶水の一部も除去され、次の焼成工程における多孔質成形体の体積変化も小さくなる。不十分な乾燥では、焼成工程で残留水分の突沸や多孔質成形体の収縮が生じやすく、多孔質成形体の破壊に至る虞がある。水分の完全な除去は、乾燥前後の重量減少から判定できる。

#### 【0021】

##### 〔焼成工程〕

乾燥後の多孔質成形体を大気等の酸化性雰囲気中で焼成すると、触媒活性成分、担体構成成分が酸化され、両者の複合酸化物が多孔質成形体に担持される。複合酸化物は、含浸用水溶液から多孔質成形体に同時移行した触媒活性成分、担体構成成分から生成するため、多孔質成形体の表面層に均一に分布する。しかも、多孔質成形体を触媒担体に使用しているため、多孔質成形体の表面近傍の内部に浸透した触媒活性成分も有効な触媒粒子になる。したがって、触媒活性成分が島状に偏在しやすい触媒活性成分単独を含む水溶液を用いた従来の含浸・焼成と異なり、優れた触媒作用が発現される。また、多孔質成形体の表層に触媒粒子が均一分散されるので、共沈法に比較しても触媒反応に寄与する触媒粒子の割合が格段に高く、結果として触媒消費量を低減できる。

#### 【0022】

高分散した触媒粒子の前駆体である高度に複合酸化物化した触媒は、高温の大気雰囲気中で焼成することにより生成する。高度に複合酸化物化する工程は焼成温度に依存し、複合酸化物化の進行に伴って比表面積が低下する（図 1）。高度に複合酸化物化した状態では触媒活性成分、担体構成成分が均質に分布しており、該状態から触媒活性種を出現させる活性化処理工程において触媒粒子の成長が抑制される。したがって、個々の触媒粒子が極微細に球状化し、結果として触媒活性が向上する。

触媒として有効な比表面積  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  以下を達成する上で、700℃以上の焼成温度が必要である。Co/Mg の複合酸化物では、焼成温度 900℃で比表面積が  $7.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、1050℃で  $2.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、1300℃以上で  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  以下になる。しかし、1300℃を超える高温焼成は、触媒反応に必要な細孔の著しい減少に起因して触媒活性が低下する場合がある。焼成時間は 1～20 時間の範囲に定められる。

#### 【0023】

##### 〔活性化工程〕

高温焼成で得られたリフォーミング用触媒は、還元性雰囲気中で活性化処理される。活性化処理では、従来の Co 酸化物系又は Ni 酸化物系触媒の活性化に比較して高温雰囲気中にリフォーミング用触媒を加熱する。高温焼成で高度に複合酸化物化された状態で触媒活性成分は酸化物の形態で高分散しており、該複合酸化物を 500℃以上の高温で活性化処理するとき、高分散状態を維持しながら触媒表面上に活性種が出現する。その結果、触媒粒子の高分散化が促進され高い触媒活性作用が発現する。高い活性化処理温度が触媒粒子の高分散化に及ぼす影響は、後述の実施例でも支持される。

#### 【0024】

還元性雰囲気には  $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2 + \text{N}_2$  等が使用され、500～1000℃（好ましくは 600～1000℃、更に好ましくは 650～1000℃）の温度域で 0.5～30 時間加熱される。活性化処理によって複合酸化物に分散している触媒活性成分が還元され、触媒活

性作用を呈する単体金属又は金属化合物となる。炭化水素をリフォーミングする反応器内でリフォーミング用触媒を活性化処理しても良い。

#### 【0025】

〔活性化処理されたリフォーミング用触媒の形態〕

活性化処理されたリフォーミング用触媒を観察すると、多孔質成形体の表層に触媒粒子が検出され、多孔質成形体の表層から深い内部では触媒粒子がほとんど検出されない。触媒粒子は、平均粒径が約 2.5 nm で、粒径 3.5 nm 以下の極微細粒が 80 % 以上を占め、多孔質成形体の表層に均一分散している。極微粒状触媒粒子の均一分散は、従来の共沈法や含浸・焼成法では達成できず、本発明のリフォーミング用触媒が極めて高い触媒活性作用及び炭素質粒子の蓄積抑制作用を呈する原因でもある。

#### 【0026】

触媒活性成分の分散度は、担体表面に分散している触媒粒子の大きさを示し、球状の触媒粒子にあっては直径で表すことができる。触媒粒子の形状、粒径が均一と仮定すると、分散度  $d$  と平均粒径  $D$  の間には  $d = A/D$  [ $A$ : 定数を示し、形状定数  $\times$  金属原子数 / (密度  $\times$  アボガドロ数  $\times$  原子占有面積)] で求められる] の関係が成立しており、平均粒径が小さくなるほど分散度が大きいといえる。粒径 3.5 nm 未満の粒子が 80 % 以上を占める割合で触媒担体の表層に分散した触媒粒子は、通常、含浸・焼成法で得られる平均粒径に比較して格段に小さくなっており、より高次の分散度であることが判る。

#### 【0027】

〔炭化水素ガスのリフォーミング〕

合成ガスの原料には、メタン等の炭化水素を含んでいる限り特に制約されるものではないが、天然ガス、石油ガス、ナフサ、重油、原油、石炭やコールサンドから得られた炭化水素等が使用される。各種炭化水素を単独で、或いは 2 種以上を混合して原料ガスとしても良い。

前掲の反応(1)～(4)に従って炭化水素から一酸化炭素、水素の混合ガスを合成するため、水蒸気、二酸化炭素、酸素、空気等を単独で、或いは 2 種以上を混合して改質物質に使用する。

#### 【0028】

炭化水素、改質物質の供給割合は、炭化水素の炭素原子数を基準として、改質物質／炭素のモル比が 0.3 ～ 100 (好ましくは 0.3 ～ 10, 更に好ましくは 0.5 ～ 3) となるように調整される。本発明のリフォーミング用触媒では炭素質粒子の析出・蓄積が抑制されるので、過剰量の改質物質を反応域に送り込む必要はない。実際、メタン (炭化水素) と水蒸気 (改質物質) とを化学等量又は化学等量に近い量で反応させても炭素質粒子の析出が抑制され、長時間連続して高効率で一酸化炭素、水素の混合ガスが合成され、炉況もガスの偏流がない安定状態に保たれる。

#### 【0029】

炭化水素ガスは、空間速度 (GHSV: 炭化水素ガスの供給速度を体積換算の触媒量で除した値): 500 ～ 200000 h<sup>-1</sup> (好ましくは 1000 ～ 100000 h<sup>-1</sup>, 更に好ましくは 1000 ～ 70000 h<sup>-1</sup>) で供給することが好ましい。炭化水素／改質物質の混合気体には、希釈剤として窒素等の不活性ガスを共存させても良い。

リフォーミング用触媒を充填した反応管に炭化水素／改質物質の混合気体を送り込み、温度: 500 ～ 1000℃ (好ましくは 600 ～ 1000℃, 更に好ましくは 650 ～ 1000℃), 圧力: 0.1 ～ 10 MPa (好ましくは 0.1 ～ 5 MPa, 更に好ましくは 0.1 ～ 3 MPa) で反応させると、一酸化炭素、水素の混合ガスが合成される。

#### 【実施例】

##### 【0030】

マグネシア粉末を中心軸に貫通孔を有する内径 6 mm, 外径 16 mm, 高さ 16 mm の円筒形状に成形し、1100℃で焼成することにより多孔質成形体を用意した。

含浸用水溶液には、Mg/Co のモル比: 2 で Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O: 3 モル%, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O: 6 モル%の水溶液を使用した。



常温に維持した含浸用水溶液 20 リットルに多孔質成形体 100 kg を 30 分間浸漬した後、含浸用水溶液から引き上げた多孔質成形体を大気中 120℃ で 12 時間乾燥させた。Co (触媒活性成分) の担持量が 3 モル% になるまで、浸漬、乾燥を 3 回繰り返した。

#### 【0031】

最終乾燥後、Co, Mg の硝酸塩が浸透した多孔質成形体を大気雰囲気中 1250℃ で 5 時間加熱焼成することにより、多孔質成形体の表層に Co, Mg の複合酸化物を生成させた。

複合酸化物が生成した触媒充填量: 4 リットルの多孔質成形体を内径 50 mm, 有効長さ 2000 mm の流通式反応管に充填し、水素ガスを送り込みながら反応管を 850℃ に加熱保持する活性化処理を施した。活性化処理されたリフォーミング用触媒の一部を反応管から取り出し顕微鏡観察したところ、平均粒径が約 2.5 nm で、粒径 3.5 nm 以下の極微細粒が 80% 以上であった。

次いで、反応管の出口温度を 900℃, 雰囲気圧を 2.0 MPa に維持し、メタン、二酸化炭素、水蒸気を表 1 の条件で流通式反応管に送り込んだ。

#### 【0032】

表 1: リフォーミング反応条件

メタン中の炭素原子数 に対するモル比	水蒸気	1.0
	二酸化炭素	0.4
ガス供給量 (Nm <sup>3</sup> /時)	メタン	5.0
	水蒸気	5.0
	二酸化炭素	2.0
空間速度 (GHSV)		3000h <sup>-1</sup>
反応管の入口温度		550℃

#### 【比較例 1】

##### 【0033】

Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O: 1.62 kg, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O: 27.1 kg を純水 50 リットルに溶解し、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O: 0.111 モル/l, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O: 2.11 モル/l の水溶液を用意した。50℃ に保持した水溶液に 2 モル/l 炭酸カルシウム水溶液 59 リットルを加えて pH を 9 に調整することにより、Co, Mg を含む沈殿物を共沈させた。沈殿物を濾過、洗浄し、大気中 120℃ で 12 時間加熱・乾燥した。

乾燥した沈殿物を大気中 450℃ で 4 時間一次焼成した後、実施例 1 と同じ円筒形状に成形し、更に大気中 1250℃ で 5 時間焼成することによってリフォーミング用触媒とした。

得られたリフォーミング用触媒を流通式反応管に充填し、実施例 1 と同じ条件下で一酸化炭素、水素の混合ガスを合成した。

#### 【比較例 2】

##### 【0034】

マグネシアを実施例 1 と同じ円筒形状に成形した多孔質触媒担体を用意した。Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O: 3 モル% の水溶液に触媒担体 10 kg を 3 時間浸漬した後、触媒担体を水溶液から引き上げ、大気中 120℃ で 12 時間乾燥した。Co (触媒活性成分) の担持量が 3 モル% になるまで浸漬、乾燥を 2 回繰り返した。次いで、大気中 1250℃ で 5 時間焼成することにより、リフォーミング用触媒とした。得られたリフォーミング用触媒を

流通式反応管に充填し、実施例 1 と同じ条件下で一酸化炭素、水素の混合ガスを合成した。

### 【0035】

実施例 1, 比較例 1, 2 共に、合成反応を 50 時間継続した後で反応管からリフォーミング用触媒を取り出し、触媒表面に析出している炭素量を熱重量分析で測定した。測定結果を、合成ガス生成量、触媒コストと共に表 1 に示す。合成ガスの生成量は、反応容器から送り出される CO, H<sub>2</sub> を定期的に定量分析した値である。触媒コストは、共沈法で得られた比較例 1 のリフォーミング用触媒を基準値 (= 1) とした場合の相対値で示す。

### 【0036】

表 2 の結果から明かなように、実施例 1 のリフォーミング用触媒は、共沈法で製造されたリフォーミング用触媒 (比較例 1) に匹敵する優れた触媒活性作用を呈し、長時間リフォーミング反応を継続した後も炭素質粒子の析出が抑えられ、合成ガスを安定製造できた。

他方、従来の含浸・焼成法で製造したリフォーミング用触媒 (比較例 2) は、リフォーミング反応の経過時間に応じて合成ガスの生成量が減少し、触媒表面に多量の炭素質粒子が析出していた。この結果は、析出した炭素質粒子で触媒活性点が覆われ触媒活性作用が低下すると共に、反応管内のガス流に偏流が生じ、リフォーミング反応に寄与しない触媒の割合が多くなることを示している。

### 【0037】

表 2 : 合成ガスの生成及び触媒表面における炭素質粒子の析出

			実施例 1	比較例 1	比較例 2
炭素質粒子の析出量 (質量%)			0.70	0.51	10.69
合成ガスの生成量 (Nm <sup>3</sup> /時)	10 時間後	CO	4.6	4.6	4.5
		H <sub>2</sub>	9.6	9.6	9.4
	20 時間後	CO	4.6	4.6	4.4
		H <sub>2</sub>	9.6	9.6	9.2
	30 時間後	CO	4.6	4.6	4.2
		H <sub>2</sub>	9.6	9.6	8.9
	40 時間後	CO	4.6	4.6	4.0
		H <sub>2</sub>	9.6	9.6	8.4
	50 時間後	CO	4.6	4.6	3.7
		H <sub>2</sub>	9.6	9.6	7.7
触媒製造コスト			0.4	1	0.4

### 【0038】

合成反応を 50 時間継続させた後で反応管から取り出した各触媒を表面観察したところ、実施例 1, 比較例 1 では触媒活性成分の粒径に変化がなく、平均粒径も約 2.5 nm のままであった。他方、比較例 2 では触媒活性成分が粒成長しており、粒径が 100 nm を

超える粒子も観察された。比較例 2 で炭素質の析出量が多くなっていることは、触媒活性成分が粒成長したことが原因と考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0 0 3 9】

以上に説明したように、触媒活性成分、担体構成成分を含む含浸用水溶液を多孔質成形体に含浸させた後、乾燥、焼成、活性化処理すると、多孔質成形体の表層に極微粒の触媒粒子が高分散したリフォーミング用触媒が得られる。高分散した触媒粒子によって析出炭素質粒子が触媒表面から酸化除去されるので、触媒表面が常に活性点の多い状態に保たれ、リフォーミング反応を長時間継続した後でも優れた触媒活性作用が発現する。しかも、多孔質成形体の表層に高分散した触媒粒子は、リフォーミング反応に有効に働くので、共沈法で製造した触媒にみられるように高価な触媒の多量消費を必要とせず、製造プロセスも簡略化されているので、高機能のリフォーミング用触媒が安価に提供される。

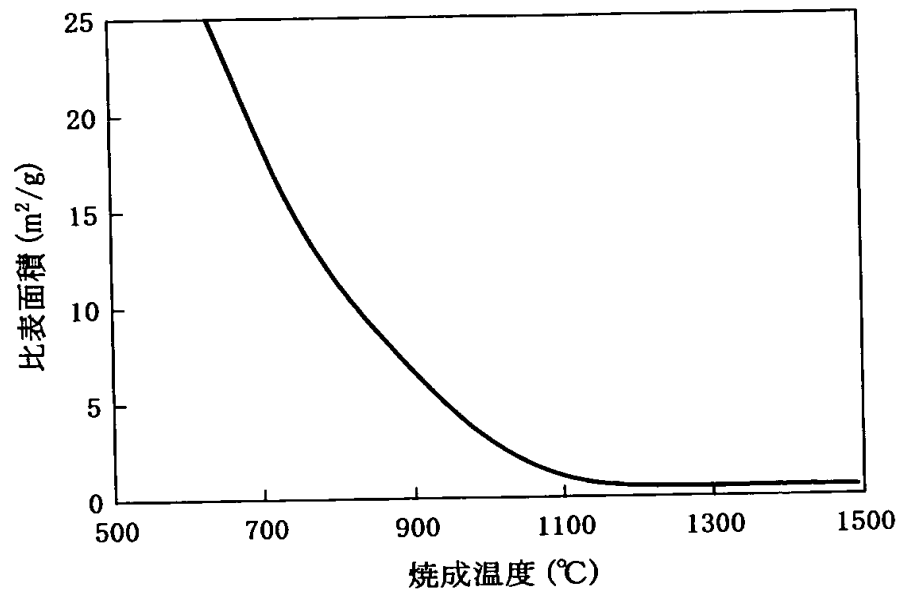
【図面の簡単な説明】

【0 0 4 0】

【図 1】 焼成温度に応じて触媒粒子の比表面積が変化することを示したグラフ

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 炭素質粒子の析出を抑え、長期間にわたって優れた触媒活性作用を維持するリフォーミング用触媒を提供する。

【解決手段】 Ni, Co等の触媒活性成分及びMg, Al, Zr, Ti, Ca等の担体構成成分を含む水溶液に多孔質成形体（触媒担体）を浸漬し、触媒活性成分、担体構成成分を多孔質成形体に浸透させる。次いで、多孔質成形体を乾燥した後、700℃以上で高温焼成し、500℃以上で活性化処理すると、極微粒状の触媒粒子が多孔質成形体の表層に高分散する。触媒粒子の高分散によって、触媒表面への炭素質粒子の析出が抑えられ、長期にわたり優れた触媒活性作用が維持される。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 2 8 9 5 9 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 9 1 0 6 2 6 8 5 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 1 年    2 月 1 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区内幸町 2 丁目 2 番 2 号

氏 名

石油公団

.

.

.

.

特願 2 0 0 3 - 2 8 9 5 9 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 9 1 0 9 0 7 3 6 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 5 年    3 月 2 8 日

[変更理由]

住所変更

住    所

東京都品川区東品川二丁目 2 番 2 0 号

氏    名

石油資源開発株式会社